

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-128574
(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl. C03C 3/14
C03C 3/145
C03C 3/23
C03C 8/24

(21)Application number : 10-299712 (71)Applicant : NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD
(22)Date of filing : 21.10.1998 (72)Inventor : YAMANAKA TOSHIRO

(54) BISMUTH-BASED GLASS COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass compsn. which can be fired at $<500^{\circ}$ C and which does not cause environmental problems or decrease in the electric insulation because the compsn. does not contain PbO.

SOLUTION: This compsn. has by the molar basis 30 to 50% Bi₂O₃, 10 to 40% B₂O₃, 1 to 10% BaO+SrO, 0 to 30% ZnO, 0 to 20% CuO, 0 to 5% Fe₂O₃, 0 to 5% SiO₂+Al₂O₃, 0 to 5% Cs₂O, 0 to 20% F₂, and the ratio Bi₂O₃/(BaO+ SrO) ranges from 3.5 to 35.0.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128574

(P2000-128574A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 3 C 3/14
3/145
3/23
8/24

C 0 3 C 3/14
3/145
3/23
8/24

4 G 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-299712

(22) 出願日 平成10年10月21日 (1998. 10. 21)

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 山中 俊郎

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスマス系ガラス組成物

(57) 【要約】

【課題】 500℃以下の温度で焼成が可能であるとともに、PbOを含有しないために環境問題が生じたり、電気絶縁性が低下する恐れがないガラス組成物を提供する。

【解決手段】 モル分率で、Bi₂O₃ 30～50%、B₂O₃ 10～40%、BaO+SrO 1～10%、ZnO 0～30%、CuO 0～20%、Fe₂O₃ 0～5%、SiO₂+Al₂O₃ 0～5%、Cs₂O 0～5%、F₂ 0～20%の組成を有し、かつ、Bi₂O₃ / (BaO+SrO) が3.5～35.0の関係を満たすことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モル分率で、 Bi_2O_3 30～50%、 B_2O_3 10～40%、 $\text{BaO}+\text{SrO}$ 1～10%、 ZnO 0～30%、 CuO 0～20%、 Fe_2O_3 0～5%、 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 0～5%、 Cs_2O 0～5%、 F_2O 0～20%の組成を有し、かつ、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 / (\text{BaO}+\text{SrO})$ が3.5～35.0の関係を満たすことを特徴とするビスマス系ガラス組成物。

【請求項2】 本質的に PbO を含有しないことを特徴とする請求項1のビスマス系ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子部品の接着、封着、被覆等に好適なビスマス系ガラス組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から電子部品の接着や封着材料として、或いは電子部品に形成された電極や抵抗体の保護や絶縁のための被覆材料としてガラスが用いられている。

【0003】 これらのガラスは、その用途に応じて化学耐久性、機械的強度、流動性、電気絶縁性等種々の特性が要求されるが、何れの用途にも共通する特性として、低温で焼成可能であることが挙げられる。それゆえ何れの用途においても、ガラスの融点を下げる効果が極めて大きい PbO を多量に含有した低融点ガラスが広く用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら最近、 PbO 含有ガラスに対して環境上の問題が指摘されており、 PbO を含まないガラスに置換することが望まれている。また PbO を多量に含有するガラスを用いて電気絶縁膜を形成すると、 Pb^{2+} イオンが拡散して電気絶縁性が低下し易いという不都合もある。

【0005】 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、500℃以下の温度で焼成が可能であるとともに、 PbO を含有しないために環境問題が生じたり、電気絶縁性が低下する恐れがないガラス組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明のビスマス系ガラスは、モル分率で、 Bi_2O_3 30～50%、 B_2O_3 10～40%、 $\text{BaO}+\text{SrO}$ 1～10%、 ZnO 0～30%、 CuO 0～20%、 Fe_2O_3 0～5%、 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 0～5%、 Cs_2O 0～5%、 F_2O 0～20%の組成を有し、かつ、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 / (\text{BaO}+\text{SrO})$ が3.5～36.0の関係を満たすことを特徴とする。

【0007】

【作用】 本発明のビスマス系ガラス組成物の組成を上記のように限定した理由は次のとおりである。

【0008】 Bi_2O_3 はガラスの軟化点を下げるための主要成分であり、その含有量は30～50%、好ましくは35～45%である。 Bi_2O_3 の含有量が30%より少ないと転移点が高くなり過ぎて500℃以下で焼成できなくなり、50%より多いと安定なガラスが得られなくなる。

【0009】 B_2O_3 はガラス形成成分として必須であり、その含有量は10～40%、好ましくは18～40%である。 B_2O_3 の含有量が10%より少ないとガラスが不安定になって失透し易くなる。また失透を生じない場合でも、焼成時に結晶の析出速度が極めて大きく、接着、封着、被覆等の作業に必要な流動性が得られない。一方、 B_2O_3 が40%より多くなるとガラスの粘性が高くなり過ぎて500℃以下の温度で焼成が困難になる。

【0010】 BaO と SrO はガラスの安定化に大きな効果があり、これらを含量で1～10%、好ましくは2～9%含有する。これらの成分の含量が1%より少ないとその効果がなく、一方、10%より多くなると転移点が高くなる。なお BaO の含有量は0～10%、特に2～9%であることが好ましく、また SrO の含有量は0～5%、特に0～3%であることが好ましい。

【0011】 また、 Bi_2O_3 と $(\text{BaO}+\text{SrO})$ の割合は、低融点でかつ安定なガラスを得る上で重要な要素であり、モル比で $\text{Bi}_2\text{O}_3 / (\text{BaO}+\text{SrO})$ が3.5～35.0、好ましくは4.0～15.0、さらに好ましくは5.0～10.0である。 $\text{Bi}_2\text{O}_3 / (\text{BaO}+\text{SrO})$ が3.5未満になると、ガラスの転移点が高くなり、500℃以下の温度で封着し難くなる。また35.0を超えると結晶の析出速度が極めて大きくなって流動性が悪くなる。

【0012】 ZnO はガラスの安定化に大きな効果があり、その含有量は0～30%、好ましくは15～25%である。その含有量が30%より多くなるとガラスが結晶化しやすくなって流動性が悪くなる。

【0013】 CuO はガラスを安定化するための成分であり、その含有量は0～20%、好ましくは0～15%である。 CuO が20%を超えると結晶の析出速度が極めて大きくなって流動性が悪くなる。

【0014】 Fe_2O_3 はガラスを安定化するための成分であり、その含有量は0～5%、好ましくは0～2%である。 Fe_2O_3 が5%を超えると逆にガラスが不安定になる。

【0015】 SiO_2 及び Al_2O_3 は何れもガラスをより安定化させるために含有させる成分であり、含量で5%以下、好ましくは2%以下使用する。これらの成分が上記範囲を超えるとガラスの粘性が高くなり過ぎて好ましくない。なお SiO_2 及び Al_2O_3 の含有量はそれぞれ0～2%であることが好ましい。

【0016】 Cs_2O と F_2O はガラスをより低粘性化する成分であり、 Cs_2O の含有量は0～5%、好ましくは

0～3%、F₂の含有量は0～20%、好ましくは0～10%である。これらの成分が上記範囲を超えるとガラスの化学耐久性が低下する。

【0017】なお上記成分以外にも、ガラスの粘性や熱膨張係数の調整のために、MgO、La₂O₃、TiO₂、ZrO₂、V₂O₅、Nb₂O₅、MoO₃、WO₃、TeO₂、Ag₂O、Na₂O、K₂O、Li₂O等を5%以下添加することが可能である。ただしPbO等、環境上問題のある成分の添加は避けるべきである。

【0018】以上の組成を有するガラスは、500℃以下の温度で良好な流動性を示す非結晶性又は結晶性のガラスである。また30～300℃における熱膨張係数が約 $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上であり、これと適合する高膨張材料を500℃以下の温度で接着、封着又は被覆することが可能である。

【0019】一方、熱膨張係数の適合しない材料の接着、封着又は被覆を行う場合、対象物との熱膨張係数差を是正するために、耐火性フィラーを混合して使用することが可能である。また機械的強度が不足する場合も耐火性フィラーを混合して使用することができる。

【0020】耐火性フィラーを混合する場合、その混合割合はガラス45～95体積%と耐火性フィラー55～5体積%であることが好ましい。両者の割合をこのように規定した理由は、耐火性フィラーが5体積%より少な

いとその効果がなく、55体積%より多くなると流動性が悪くなり易いためである。

【0021】耐火性フィラーとしては、チタン酸鉛系セラミック、ウイレマイト系セラミック、 β -ユークリプタイト、コーディエライト、ジルコン系セラミック、酸化錫系セラミック、ムライト、石英ガラス、アルミナ等の粉末を単独、或は組み合わせて使用することが好ましい。

【0022】なお本発明のビスマス系ガラス組成物の具体的な用途としては、①蛍光表示管用パッケージの封着、絶縁層の形成、②プラズマディスプレイパネルの気密封着、絶縁層や誘電体層の形成、バリアリブの形成、③磁気ヘッドーコア同士又はコアとスライダーの封着、等が挙げられる。また使用時の形態は特に制限はなく、粉末状、板状、棒状等、その用途に応じて種々の形態に成形して使用することができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明のビスマス系ガラス組成物を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0024】表1～3は、本発明の実施例（試料No. 1～12）及び比較例（試料No. 13～15）を示すものである。

【0025】

【表1】（モル%）

試料No.		実 施 例				
		1	2	3	4	5
ガラス組成	Bi ₂ O ₃	37.4	39.2	38.8	42.6	39.0
	B ₂ O ₃	39.3	23.6	21.6	24.4	22.6
	BaO	7.2	6.1	6.0	7.9	6.3
	ZnO	—	24.5	24.2	19.1	24.5
	CuO	16.1	5.9	5.8	6.0	5.9
	Fe ₂ O ₃	—	0.7	0.7	—	0.7
	SiO ₂	—	—	—	—	1.0
	MgO	—	—	2.9	—	—
Bi ₂ O ₃ /(BaO+SrO)		5.19	6.43	6.47	5.39	6.19
ガラス転移点 (°C)		373	350	351	352	355
線膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)		115	112	114	115	110
焼成温度 (°C)		500	450	460	460	465
結晶性又は非結晶性		結晶性	非結晶性	結晶性	結晶性	非結晶性

【0026】

【表2】 (モル%)

試料No.		実施例				
		6	7	8	9	10
ガラス組成	Bi ₂ O ₃	39.0	39.2	38.5	42.7	37.2
	B ₂ O ₃	22.6	24.1	26.8	28.2	24.7
	BaO	6.3	5.1	7.2	4.8	6.1
	SrO	—	1.0	—	—	—
	ZnO	24.5	23.8	27.5	18.1	24.0
	CuO	5.9	6.1	—	6.2	5.5
	Fe ₂ O ₃	0.7	0.7	—	—	—
	SiO ₂	0.5	—	—	—	—
	Al ₂ O ₃	0.5	—	—	—	—
	Cs ₂ O	—	—	—	—	2.5
Bi ₂ O ₃ /(BaO+SrO)		6.19	6.43	4.28	8.90	6.10
ガラス転移点 (°C)		354	356	363	360	348
膨張率 (×10 ⁻⁷ /°C)		111	110	109	117	116
焼成温度 (°C)		460	465	480	500	445
結晶性又は非結晶性		非結晶性	結晶性	非結晶性	結晶性	非結晶性

【0027】

【表3】 (モル%)

試料No.		実施例		比較例		
		11	12	13	14	15
ガラス組成	Bi_2O_3	36.5	39.2	39.2	31.2	26.2
	B_2O_3	23.6	24.0	32.8	29.8	36.3
	BaO	6.0	4.1	—	13.5	6.5
	SrO	—	2.0	—	—	—
	ZnO	24.5	23.6	28.0	25.5	29.0
	CuO	5.5	6.1	—	—	2.0
	Fe_2O_3	1.0	1.0	—	—	—
	F_2	3.0	—	—	—	—
$\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BaO}+\text{SrO})$		6.08	6.43	∞	2.31	4.03
ガラス転移点 (°C)		345	358	370	378	390
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}$)		118	119	110	112	100
焼成温度 (°C)		430	465	530	520	540
結晶性又は非結晶性		非結晶性	結晶性	結晶性	非結晶性	非結晶性

【0028】表の各試料は次のようにして調製した。

【0029】まず表に示したガラス組成となるように各種酸化物、炭酸塩等を調合したガラスバッチを準備し、これを白金坩堝に入れて900～1000℃で2時間熔融した後、熔融ガラスをステンレス製の金型に流しだして成形した。得られた各試料について、ガラス転移点、30～300℃における熱膨張係数、焼成温度、及び結晶性が非結晶性かを評価した。結果を表に示す。

【0030】表から明らかなように、本発明の実施例であるNo. 1～12の各試料は、ガラス転移点が345～373℃、30～300℃の温度範囲における熱膨張係数が $109 \sim 119 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、焼成温度が500℃以下であった。また試料No. 1、3、4、7、9、12は結晶性であり、試料No. 2、5、6、8、10、11は非結晶性であった。

【0031】一方、比較例であるNo. 13の試料はBaOとSrOの含有量が1%未満であり、また $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BaO}+\text{SrO})$ が35.0を超える。このためガラスの結晶化傾向が著しく、その結果、流動性が悪く、500℃以下で焼成できなかった。No. 14の試料はBaOとSrOが含量で10%を超え、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BaO}+\text{SrO})$ が3.5未満であるために、またNo. 15の試料は Bi_2O_3 が30%未満であるために、ガラ

ス転移点が高くなり、何れも500℃以下の温度で焼成できなかった。

【0032】なお転移点は示差熱分析装置(DTA)により求めた。熱膨張係数は、成形したガラス体を直径4mm、長さ40mmの円柱状に研磨加工し、押し棒式熱膨張係数測定装置を用いて測定した。焼成温度は、次のようにして求めた。まずガラス体を粉碎してガラス粉末を得、ガラスの真比重に相当する重量のガラス粉末を金型を用いて外径20mm、高さ約5mmのボタン状に加圧成形した。次いでこのボタンを板ガラスの上に載せて電気炉に入れ、10℃/分の速度で昇温し、種々の温度で10分間保持した。このようにして得られたボタンの外径が21～22mmの範囲にある温度を焼成温度とした。また結晶性が非結晶性かの判定は、焼成温度で10分間加熱された後の試料の外観を顕微鏡で観察し、結晶の析出状態から評価した。

【0033】

【発明の効果】以上のように本発明のビスマス系ガラス組成物は、PbOを含有しないため、環境問題を引き起こす心配がない。また500℃以下の温度で焼成できるため、従来のPbOを含有する低融点ガラスの代替材料として、電子部品の接着、封着、被覆等の用途に使用することが可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB07 BB08
 CC10 DA01 DA02 DA03 DB01
 DB02 DB03 DC04 DC05 DD01
 DE01 DE02 DE03 DE04 DF01
 EA01 EA10 EB01 EC01 ED01
 EE01 EF01 EF02 EF03 EG01
 EG02 EG03 FA01 FA10 FB01
 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01
 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA05
 GB01 GC01 GD01 GE01 GE02
 GE03 GE04 HH01 HH02 HH03
 HH04 HH05 HH07 HH09 HH11
 HH12 HH13 HH15 HH17 HH20
 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
 MM05 MM08 MM12 MM23 NN32
 PP02 PP03 PP05 PP06 PP09